

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

28. 4. 2004

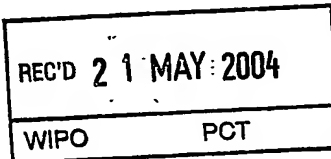
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 4 月 3 0 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 2 5 7 7 7
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 2 5 7 7 7]

出 願 人
Applicant(s): 昭和電工株式会社

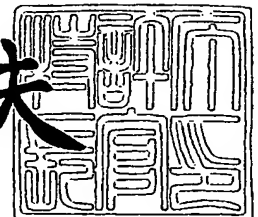


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 2 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 4 5 5 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 SDP4574

【提出日】 平成15年 4月30日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H05B 33/00
C09K 11/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式会社 研究開発センター内

【氏名】 高橋 良明

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式会社 研究開発センター内

【氏名】 田口 勇

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式会社 研究開発センター内

【氏名】 白根 浩朗

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目13番9号

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代表者】 大橋 光夫

【代理人】

【識別番号】 100081086

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町二丁目 2 番 6 号 堀口第 2 ビ
ル 7 階 大家特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 大家 邦久

【電話番号】 03(3669)7714

【代理人】

【識別番号】 100117732

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口第 2 ビ
ル 7 階 大家特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 小澤 信彦

【電話番号】 03(3669)7714

【代理人】

【識別番号】 100121050

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口第 2 ビ
ル 7 階 大家特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 林 篤史

【電話番号】 03(3669)7714

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043731

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0213106

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金錯体構造を有する有機高分子発光素子材料および有機高分子発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金錯体構造を側鎖または架橋基の一部として有する有機高分子発光素子材料。

【請求項 2】 有機高分子の分子量が1,000～1,000,000である請求項 1 に記載の有機高分子発光素子材料。

【請求項 3】 少なくとも一つの配位子が重合性官能基を置換基として有する配位子である重合性金錯体を含む組成物を重合することにより得られる請求項 1 または 2 に記載の有機高分子発光素子材料。

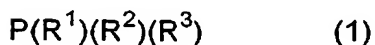
【請求項 4】 金錯体構造が、有機リン化合物を配位子の少なくとも一つとして有する請求項 1 に記載の有機高分子発光素子材料。

【請求項 5】 重合性金錯体の配位子のうち少なくとも一つが有機リン化合物である請求項 3 に記載の有機高分子発光素子材料。

【請求項 6】 配位子の有機リン化合物の少なくとも一つが、重合性官能基を置換基として有する請求項 5 に記載の有機高分子発光素子材料。

【請求項 7】 有機リン化合物が、式 (1)

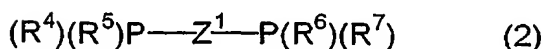
【化 1】



〔式中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立して、水素原子、アミノ基、シアノ基、シリル基、または置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基またはアルキルアミノ基を表わし、 $R^1 \sim R^3$ の少なくとも一つは重合性官能基を有する。〕で示される請求項 4 乃至 6 のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

【請求項 8】 有機リン化合物が式 (2)

【化 2】

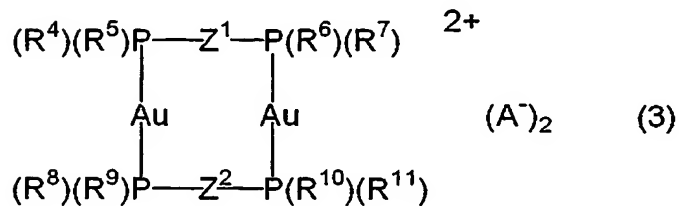


〔式中、 $R^4 \sim R^7$ はそれぞれ独立して、水素原子、アミノ基、シアノ基、シリル

基、または置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基またはアルキルアミノ基を表わし、 Z^1 は置換基を有してもよいアルキレン基、アリーレン基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルジオキシ基、アリールジオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルキルジアミノ基またはアリールジアミノ基を表わし、 $R^4 \sim R^7$ および Z^1 の内、少なくとも一つは重合性官能基を有する。] で示される請求項 4 乃至 6 のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

【請求項 9】 重合性金錯体が、式 (3)

【化 3】

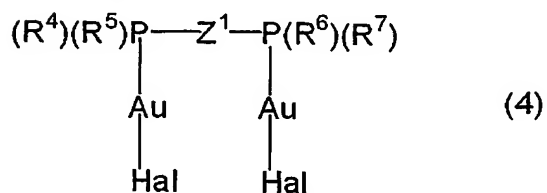


[式中、 $R^4 \sim R^7$ および Z^1 は請求項 8 の記載と同じ意味を表わし、 $R^8 \sim R^{11}$ はそれぞれ独立して、水素原子、アミノ基、シアノ基、シリル基、または置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基またはアルキルアミノ基を表わし、 Z^2 は置換基を有してもよいアルキレン基、アリーレン基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルジオキシ基、アリールジオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルキルジアミノ基またはアリールジアミノ基を表わし、 $R^8 \sim R^{11}$ および Z^2 はそれぞれ重合性官能基を有していてもよく、 A^- は一価の陰イオンを表わす。]

で示される構造を有する請求項 3 乃至 6 のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

【請求項 10】 重合性金錯体が、式 (4)

【化 4】

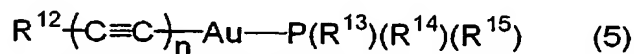


〔式中、 $R^4 \sim R^7$ および Z^1 は請求項8の記載と同じ意味を表わし、 $H a 1$ はハロゲン原子を表わす。〕で示される構造を有する請求項3乃至6のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

【請求項11】 金錯体構造が、アルキニル配位子を少なくとも一つ有する請求項1乃至4のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

【請求項12】 重合性金錯体が、式(5)

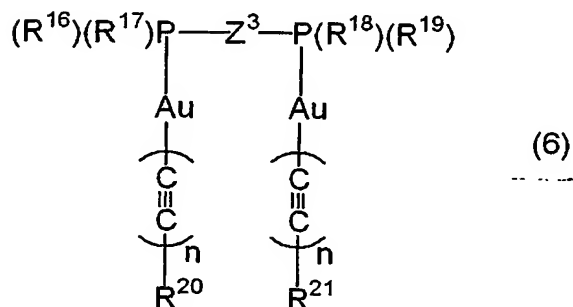
【化5】



〔式中、 R^{12} は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、シリル基、または置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基、カルボキシ基またはアルコキシカルボニル基を表わし、 $R^{13} \sim R^{15}$ はそれぞれ独立して、水素原子、アミノ基、シアノ基、シリル基、または置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基、アルキルアミノ基を表わし、 $R^{12} \sim R^{15}$ の内、少なくとも一つは重合性官能基を有し、 n は1～5の整数を表わす。〕で示される構造を有する請求項3乃至6のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

【請求項13】 重合性金錯体が式(6)

【化6】

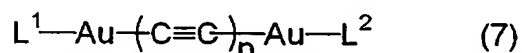


〔式中、 $R^{16} \sim R^{19}$ はそれぞれ独立して、水素原子、アミノ基、シアノ基、シリル基、または置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基またはアルキルアミノ基を表わし、 Z^3 は置換基を有してもよいアルキレン基、アリーレン基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルジオキシ基、アリーレンジオキシ基、アルキルアミノ基、アリール

アミノ基、アルキルジアミノ基またはアリールジアミノ基を表わし、 $R^{20} \sim R^{21}$ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、シリル基または置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基を表わし、 $R^{16} \sim R^{21}$ および Z^3 の内、少なくとも一つは重合性官能基を有し、 n は1～5の整数を表わし、 R^{20} と R^{21} は架橋基を介して連結していてもよい。]で示される構造を有する請求項3乃至6のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

【請求項14】 重合性金錯体が式(7)

【化7】

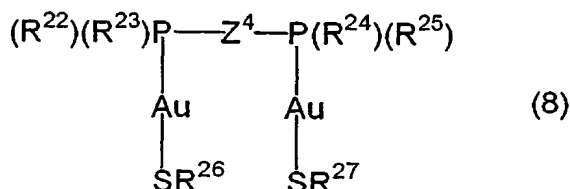


[式中、 L^1 、 L^2 は単座または二座の配位子を表わし、 L^1 と L^2 のうち少なくとも一つは請求項7または8に記載の有機リン化合物であり、 n は1～5の整数を表わす。]で示される構造を有する請求項3、5、6のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

【請求項15】 重合性金錯体がチオラート配位子を少なくとも一つ有する請求項3乃至6のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

【請求項16】 重合性金錯体が式(8)

【化8】



[式中、 $R^{22} \sim R^{25}$ はそれぞれ独立して、水素原子、アミノ基、シアノ基、シリル基、または置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基またはアルキルアミノ基を表わし、 Z^4 は置換基を有してもよいアルキレン基、アリーレン基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルジオキシ基、アリールジオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルキルジアミノ基またはアリールジアミノ基を表わし、 $R^{26} \sim R^{27}$ はそれぞれ独立して、水素原子、シアノ基、シリル基または置換基を有してもよ

いアルキル基、アルケニル基、アリール基またはアシル基を表わし、 $R^{22} \sim R^{27}$ および Z^4 の内、少なくとも一つは重合性官能基を有する。 R^{26} と R^{27} は架橋基を介して連結していてもよい。} で示される構造を有する請求項 3 乃至 6 のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

【請求項 17】 重合性官能基がラジカル重合性を有する請求項 3 乃至 6 のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

【請求項 18】 重合性官能基が炭素-炭素二重結合を有する有機基である請求項 3 乃至 6 のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

【請求項 19】 一对の電極間に、請求項 1 乃至 18 のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料からなる層が少なくとも一層挟持された有機高分子発光素子。

【請求項 20】 一对の電極間に、請求項 1 乃至 18 のいずれか一つに記載の有機発光素子材料を一種以上含む層が少なくとも一層挟持されてなる有機高分子発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気エネルギーによって発光し、平面表示パネルおよびこれに用いられる、バックライトや照明光源、電子写真、光デバイス光源、標示板等に利用可能な有機発光素子 (OLED) に用いられる高分子系の有機発光素子材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

有機発光素子は、1987年にコダック社の C. W. Tang らにより高輝度の発光が示されて (Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年; 非特許文献 1) 以来、材料開発、素子構造の改良が急速に進み、最近になってカーオーディオや携帯電話用のディスプレイなどから実用化が始まった。この有機 EL (エレクトロルミネッセンス) の用途を更に拡大するために、発光効率向上、耐久性向上のための材料開発、フルカラー表示の開発などが現在活発に行われている。

【0003】

発光効率に関しては、電氣的励起における励起一重項状態と励起三重項状態の励起子の生成比が1:3であることから、励起一重項状態からの発光を示す蛍光物質を発光材料として用いた有機ELにおける発光の内部量子効率は25%が上限である（月刊ディスプレイ, 1998年10月号別冊「有機ELディスプレイ」, 58頁; 非特許文献2）。これに対して励起三重項状態からの発光を示す燐光物質を発光材料として用いた場合、生成する励起一重項状態及び励起三重項状態のいずれもが発光に寄与するため、内部量子効率の上限は100%に向上する。

【0004】

燐光物質の多くは重金属原子を含む化合物であるが、Y. Maらは金を中心金属とする配位化合物を発光材料とする有機EL素子を報告している（Adv. Mater., 11巻, 852頁, 1999年; 非特許文献3）。その後V. W. -W. Yamらも金錯体の良好な燐光発光特性に注目し、有機EL素子の発光材料として用いている（Chem. Commun., 53頁, 2000年; 非特許文献4）。

【0005】

有機EL素子の製造方法に関しては、従来から真空蒸着法が用いられてきたが、この方法は真空設備を必要とする点、大面積になるほど有機薄膜を均一の厚さに成膜することが困難になる点などの問題点を有している。これに対して、塗布による成膜技術として開発されているインクジェット法や印刷法は常圧下で成膜が可能な上、素子の面積化や量産性に優れている。これらの方法による成膜には、層分離や偏析を起こす可能性のある低分子化合物を用いることができないので、結晶化しない高分子発光材料を用いる必要がある。

【0006】

ところが、金錯体を含む高分子としてこれまでに知られている化合物のほとんどは金が高分子主鎖に含まれた構造を有している（Chem. Commun., 1055頁, 1998年; 非特許文献5）。このような構造には高分子中における金の濃度を制御しにくいことや、発光性部位と電荷輸送性部位などを備えた多機能性の高分子が得られにくいこと、金と有機基との結合解離によって分子が分解することなどの欠点があり、有機EL素子の発光材料としては高分子主鎖が有機基のみによって構

成された化合物が必要であった。

【0007】

また発光色に関しては、近年有機EL素子を応用したフルカラーディスプレイや白色光源の開発研究が活発に行われている中で、発光効率が高い燐光材料でも波長の短い青色の発光色を含めた多色発光材料の開発が課題となっていた。

【0008】

上記のようにこれまで発光効率が高くかつ大面積のカラー・白色有機EL素子を作製するために、発光色制御が容易な燐光発光部位を含む高分子材料の開発が望まれていた。

【0009】

【非特許文献1】

Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年

【非特許文献2】

月刊ディスプレイ, 1998年10月号別冊「有機ELディスプレイ」, 58頁

【非特許文献3】

Adv. Mater., 11巻, 852頁, 1999年

【非特許文献4】

Chem. Commun., 53頁, 2000年

【非特許文献5】

Chem. Commun., 1055頁, 1998年

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、高発光効率で大面積化が可能であり、かつ量産可能な多色および白色発光有機EL素子に有用である高分子系燐光発光材料を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

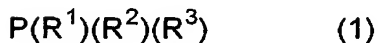
発明者らは、金錯体構造を有する燐光発光性の配位化合物（燐光発光性の金錯体）である高分子材料を用いることにより、本発明を完成した。

すなわち、本発明は下記の有機高分子発光素子材料及びその有機高分子発光素子材料を用いた有機高分子発光素子に関する。

【0012】

1. 金錯体構造を側鎖または架橋基の一部として有する有機高分子発光素子材料。
2. 有機高分子の分子量が1,000～1,000,000である前記1に記載の有機高分子発光素子材料。
3. 少なくとも一つの配位子が重合性官能基を置換基として有する配位子である重合性金錯体を含む組成物を重合することにより得られる前記1または2に記載の有機高分子発光素子材料。
4. 金錯体構造が、有機リン化合物を配位子の少なくとも一つとして有する前記1に記載の有機高分子発光素子材料。
5. 重合性金錯体の配位子のうち少なくとも一つが有機リン化合物である前記3に記載の有機高分子発光素子材料。
6. 配位子の有機リン化合物の少なくとも一つが、重合性官能基を置換基として有する前記5に記載の有機高分子発光素子材料。
7. 有機リン化合物が、式(1)

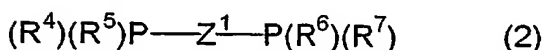
【化9】



〔式中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立して、水素原子、アミノ基、シアノ基、シリル基、または置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基またはアルキルアミノ基を表わし、 $R^1 \sim R^3$ の少なくとも一つは重合性官能基を有する。〕で示される前記4乃至6のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

8. 有機リン化合物が式(2)

【化10】

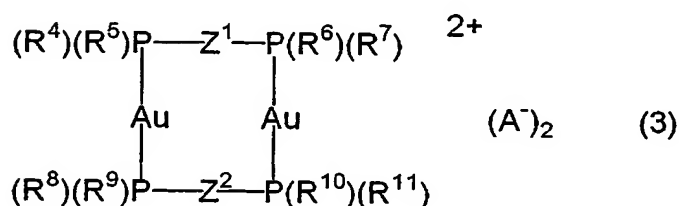


〔式中、 $R^4 \sim R^7$ はそれぞれ独立して、水素原子、アミノ基、シアノ基、シリル基、または置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アリール基、アル

コキシ基、アリールオキシ基またはアルキルアミノ基を表わし、 Z^1 は置換基を有してもよいアルキレン基、アリーレン基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルジオキシ基、アリールジオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルキルジアミノ基またはアリールジアミノ基を表わし、 $R^4 \sim R^7$ および Z^1 の内、少なくとも一つは重合性官能基を有する。] で示される前記 4 乃至 6 のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

9. 重合性金錯体が、式 (3)

【化 1 1】

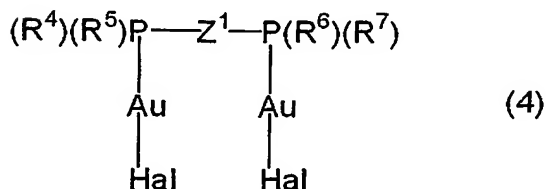


[式中、 $R^4 \sim R^7$ および Z^1 は前記 8 の記載と同じ意味を表わし、 $R^8 \sim R^{11}$ はそれぞれ独立して、水素原子、アミノ基、シアノ基、シリル基、または置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基またはアルキルアミノ基を表わし、 Z^2 は置換基を有してもよいアルキレン基、アリーレン基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルジオキシ基、アリールジオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルキルジアミノ基またはアリールジアミノ基を表わし、 $R^8 \sim R^{11}$ および Z^2 はそれぞれ重合性官能基を有していてもよく、 A^- は一価の陰イオンを表わす。]

で示される構造を有する前記 3 乃至 6 のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

10. 重合性金錯体が、式 (4)

【化 1 2】



[式中、 $R^4 \sim R^7$ および Z^1 は前記 8 の記載と同じ意味を表わし、 Hal はハロ

ゲン原子を表わす。〕で示される構造を有する前記 3 乃至 6 のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

11. 金錯体構造が、アルキニル配位子を少なくとも一つ有する前記 1 乃至 4 のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

12. 重合性金錯体が、式 (5)

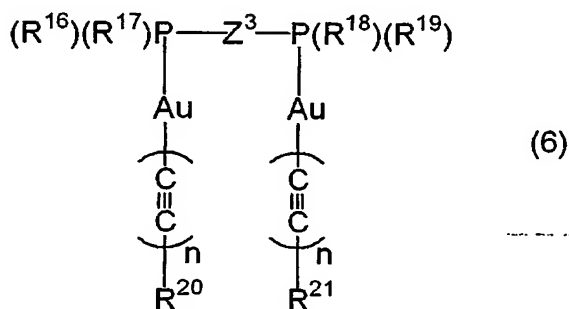
【化 13】



〔式中、 R^{12} は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、シリル基、または置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基、カルボキシ基またはアルコキシカルボニル基を表わし、 $R^{13}\sim R^{15}$ はそれぞれ独立して、水素原子、アミノ基、シアノ基、シリル基、または置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基、アルキルアミノ基を表わし、 $R^{12}\sim R^{15}$ の内、少なくとも一つは重合性官能基を有し、 n は 1～5 の整数を表わす。〕で示される構造を有する前記 3 乃至 6 のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

13. 重合性金錯体が式 (6)

【化 14】

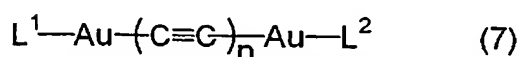


〔式中、 $R^{16}\sim R^{19}$ はそれぞれ独立して、水素原子、アミノ基、シアノ基、シリル基、または置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基またはアルキルアミノ基を表わし、 Z^3 は置換基を有してもよいアルキレン基、アリーレン基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルジオキシ基、アリールジオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルキルジアミノ基またはアリールジアミノ基を表わし、 $R^{20}\sim R^{21}$

はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、シリル基または置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基を表わし、 $R^{16} \sim R^{21}$ および Z^3 の内、少なくとも一つは重合性官能基を有し、 n は1～5の整数を表わし、 R^{20} と R^{21} は架橋基を介して連結していてもよい。)で示される構造を有する前記3乃至6のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

14. 重合性金錯体が式(7)

【化15】

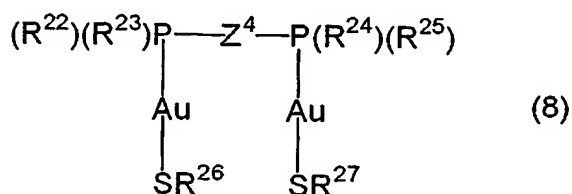


〔式中、 L^1 、 L^2 は単座または二座の配位子を表わし、 L^1 と L^2 のうち少なくとも一つは前記7または8に記載の有機リン化合物であり、 n は1～5の整数を表わす。〕で示される構造を有する前記3、5、6のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

15. 重合性金錯体がチオラート配位子を少なくとも一つ有する前記3乃至6のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

16. 重合性金錯体が式(8)

【化16】



〔式中、 $R^{22} \sim R^{25}$ はそれぞれ独立して、水素原子、アミノ基、シアノ基、シリル基、または置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基またはアルキルアミノ基を表わし、 Z^4 は置換基を有してもよいアルキレン基、アリーレン基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルジオキシ基、アリーレンジオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルキルジアミノ基またはアリーレンジアミノ基を表わし、 $R^{26} \sim R^{27}$ はそれぞれ独立して、水素原子、シアノ基、シリル基または置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アリール基またはアシル基を表わし、 $R^{22} \sim R^{27}$

および Z^4 の内、少なくとも一つは重合性官能基を有する。 R^{26} と R^{27} は架橋基を介して連結していてもよい。] で示される構造を有する前記 3 乃至 6 のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

17. 重合性官能基がラジカル重合性を有する前記 3 乃至 6 のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

18. 重合性官能基が炭素-炭素二重結合を有する有機基である前記 3 乃至 6 のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

19. 一对の電極間に、前記 1 乃至 18 のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料からなる層が少なくとも一層挟持された有機高分子発光素子。

20. 一对の電極間に、前記 1 乃至 18 のいずれか一つに記載の有機発光素子材料を一種以上含む層が少なくとも一層挟持されてなる有機高分子発光素子。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を具体的に説明する。

本発明の有機発光素子に用いる有機発光素子材料は、金を中心金属とする配位化合物、すなわち金錯体構造を側鎖または架橋基部分に有する高分子である。本発明の高分子発光素子材料は単独で用いてもよいし、これらの材料と金錯体を含まない材料を混合した複合材料として用いてもよい。

【0014】

本発明における金錯体構造を有する高分子材料は重合性官能基を置換基にもつ重合性金錯体を単独で重合するか、または重合可能な金錯体以外の化合物と共重合して合成することが好ましいが、金に配位可能な有機基を側鎖の一部として有する高分子に後から金を導入しても得ることもできる。

【0015】

金錯体構造における金の原子価は特に限定されないが、1価～4価が好ましく、1価と3価がより好ましい。また、金錯体は中心金属上に電荷を有するイオン性錯体であってもよい。その場合には電荷を中和する対イオンが存在する。

【0016】

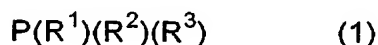
本発明の高分子材料の合成に用いられる重合性金錯体における重合性官能基は

、ラジカル重合性、カチオン重合性、アニオン重合性、付加重合性、縮合重合性のいずれであってもよいが、ラジカル重合性の官能基が好ましい。この重合性官能基としては炭素-炭素二重結合を有する基が好ましく、ビニル基、アリル基、アルケニル基、アクリロイルオキシ基及びメタクリロイルオキシ基等のアルケノイルオキシ基、メタクリロイルオキシエチルカルバメート基等のウレタン（メタ）アクリロイルオキシ基、スチリル基及びその誘導体、ビニルアミド基及びその誘導体などを有する置換基を挙げることができる。これらの重合性官能基の中でも、その重合性という観点から、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、ウレタン（メタ）アクリロイルオキシ基が好ましい。

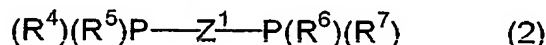
【0017】

本発明の金属錯体構造および重合性金属錯体は、下記式（1）及び式（2）で示される有機リン化合物を少なくとも一つは配位子として含むものが好ましい。

【化17】



【化18】



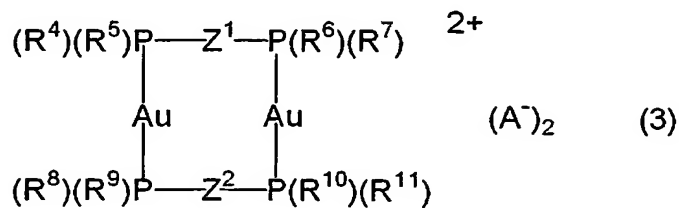
【0018】

本発明では、重合性官能基を置換基として有する配位子を有する重合性金属錯体を有機発光素子材料用の高分子を製造する際に用いることが好ましい。ここでいう配位子とは、金に配位可能な部位を有する炭素数1～40の有機化合物からなる基で、アルキル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルボキシレート基、ジチオカルバメート基等のアニオン性基、アルキルホスフィン、アリールホスフィン、アルキルホスファイト、アリールホスファイト、ピリジン、ニトリル、イソシアニド等の中性基、ピリジルフェニル基、シッフ塩基、ジケトナート基、ビピリジン等のアニオン性または中性のキレート化合物を表す。ここでアニオン性や中性は金に結合した基の形式電荷がそれぞれ-1と0であることを意味する。

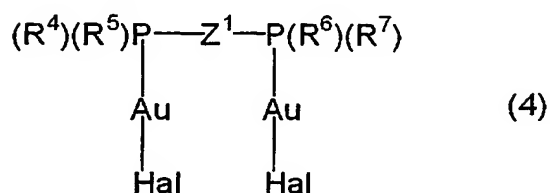
【0019】

重合性金錯体の代表的な構造として、下記式(3)～式(8)の構造を示すことができる。

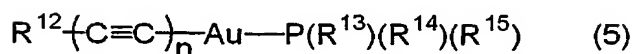
【化 19】



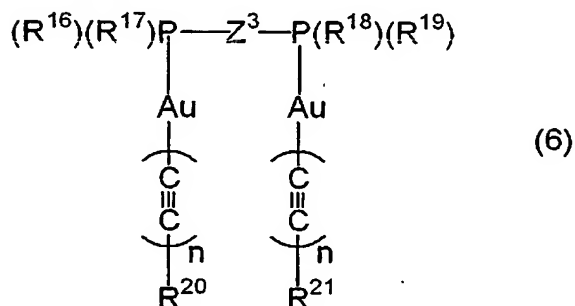
【化 20】



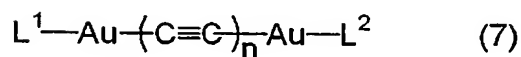
【化 21】



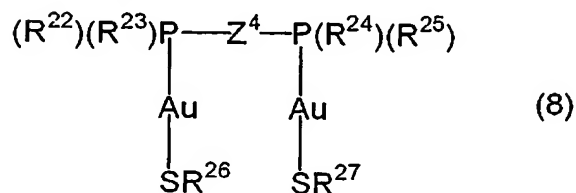
【化 22】



【化 23】



【化 24】



【0020】

各式における置換基 $R^1 \sim R^{27}$ としては、例えば水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アミノ基、シアノ基、メルカプト基、シリル基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、リン酸基、ホスホン酸基、アルキル基（メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ターシャリーブチル、アミル、ヘキシル、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、アリル基、アルケニル基（ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、イソブテニル基、 β -スチリル基等）、アルキニル基（エチニル基、プロピニル基、フェニルエチニル基、シリルエチニル基等）、アリール基（フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ビニルフェニル基、トリル基等）、アラルキル基（ベンジル基、フェネチル基、クミル基等）、ヘテロアリール基（ピリジル基、ピロリル基、イミダゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、フリル基等）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、ターシャリーブトキシ基等）、アリールオキシ基（フェノキシ基、クレゾリル基等）、アセトキシ基、カルボキシル基、エステル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等）、アシル基（ホルミル基、アセチル基等）、アルキルアミノ基、アルキルチオ基等が挙げられ、これらは更にハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アミノ基等の置換基を有していてもよい。

リンに結合した置換基である $R^1 \sim R^{11}$ 、 $R^{13} \sim R^{19}$ 、 $R^{22} \sim R^{25}$ としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましい。

アセチレンの置換基である R^{12} 、 R^{20} 、 R^{21} としては、アルキル基、アリール基、アシル基、カルボキシル基、エステル（アルコキシカルボニル）基が好ましい。

硫黄に結合した置換基である R^{26} 、 R^{27} としては、アルキル基、アリール基が好ましい。

【0021】

各式における $Z^1 \sim Z^4$ は二つのリン原子を架橋する基を表し、例えばオリゴメチレン基（メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキシレン等）、シクロアルキレン基（シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等）、 p -メンチレン基、エテニレン基、キシリレン基、アリーレン基（ o -フェニレン基、ナフチ

レン基、ビナフチレン基、フェロセニレン基等)、アルキレンオキシ基(エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基等)、アリーレンオキシ基(フェニレンオキシ基、ナフチレンオキシ基等)、アルキレンジオキシ基(エチレンジオキシ基、プロピレンジオキシ基等)、アリーレンジオキシ基(ナフチレンジオキシ基、ビナフチレンジオキシ基等)、アルキレンアミノ基(エチレンアミノ基、プロピレンアミノ基等)、アリーレンアミノ基(フェニレンアミノ基、ナフチレンアミノ等)、アルキレンジアミノ基(エチレンジアミノ基、プロピレンジアミノ基等)、アリーレンジアミノ基(ナフチレンジアミノ基、ビナフチレンジアミノ基等)が挙げられる。これらは置換基は重合性官能基やヘテロ原子等を有していてもよい。

好ましい架橋基 $Z^1 \sim Z^4$ としては、アルキレン基、アリーレン基、アルキルジオキシ基、アリールジオキシ基が挙げられる。

【0022】

各式における置換基 $R^1 \sim R^{27}$ の中で同一原子に結合したもの同士は互いに一ヶ所以上で結合を有していてもよい。また式(6)における R^{20} と R^{21} および式(8)における R^{26} と R^{27} は架橋基を介して連結していてもよい。この場合の架橋基としては、例えば $Z^1 \sim Z^4$ として上に例示した架橋基が挙げられるが、中でもオリゴメチレン基、シクロアルキレン基、p-メンチレン基、キシリレン基、アリーレン基が好ましい。

【0023】

式(4)における Hal はハロゲン原子を表し、中でも塩素、臭素、ヨウ素が好ましい。

式(5)～(7)における n は燐光の発光色に大きく寄与するパラメータであり、1～5の整数を表し、好ましくは1～4である。

式(7)における L^1 、 L^2 は少なくとも一方が式(1)または式(2)で表される有機リン化合物であり、好ましくは、重合性官能基を有する有機リン化合物である単座または二座の配位子である。また、有機リン化合物以外の配位子である場合には金と錯体を形成しうるものであれば特に限定されず、例えば有機含窒素配位子(アミン配位子、ピリジン配位子、ニトリル配位子、フェニルピリジン

配位子、シッフ塩基等)、アルキル配位子、アルキニル配位子、カルボニル配位子、シアニド配位子、イソシアニド配位子、ジケトナート配位子、カルボキシレート配位子、ジチオカルバメート配位子等が挙げられる。

配位子Lとしては、有機リン化合物が好ましく、特に好ましくは、トリアルキルホスフィン、トリアリールホスフィン、トリアルキルホスファイト、トリアリールホスファイトである。

【0024】

式(3)におけるA⁻は一価の陰イオンを表し、例えばハロゲン化物イオン、カルボン酸イオン、スルホン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、過塩素酸イオン等が挙げられる。また、炭酸イオン、硫酸イオン、リン酸イオン等の二価以上の価数を有する陰イオンが、金錯体の電荷を中和するような比で存在していてもよい。

【0025】

本発明における重合性金錯体は、重合性官能基を有する配位子を金に配位させるか、反応性置換基を有する配位子を金に配位させ、続いて得られた金錯体と重合性官能基を有する化合物とを反応させることによって合成することができる。この場合の反応性置換基としてはハロゲン化アルキル基、ヒドロキシル基、メルカプト基、アミノ基、カルボキシ基等を例示することができるが、何らこれらに限定されるものではない。また、これらの反応性置換基と反応させる重合性官能基を有する化合物としては重合性酸ハロゲン化物、重合性イソシアナート、重合性アルコール、重合性アルコキシド等が挙げられるが、何らこれらに限定されるものではない。

【0026】

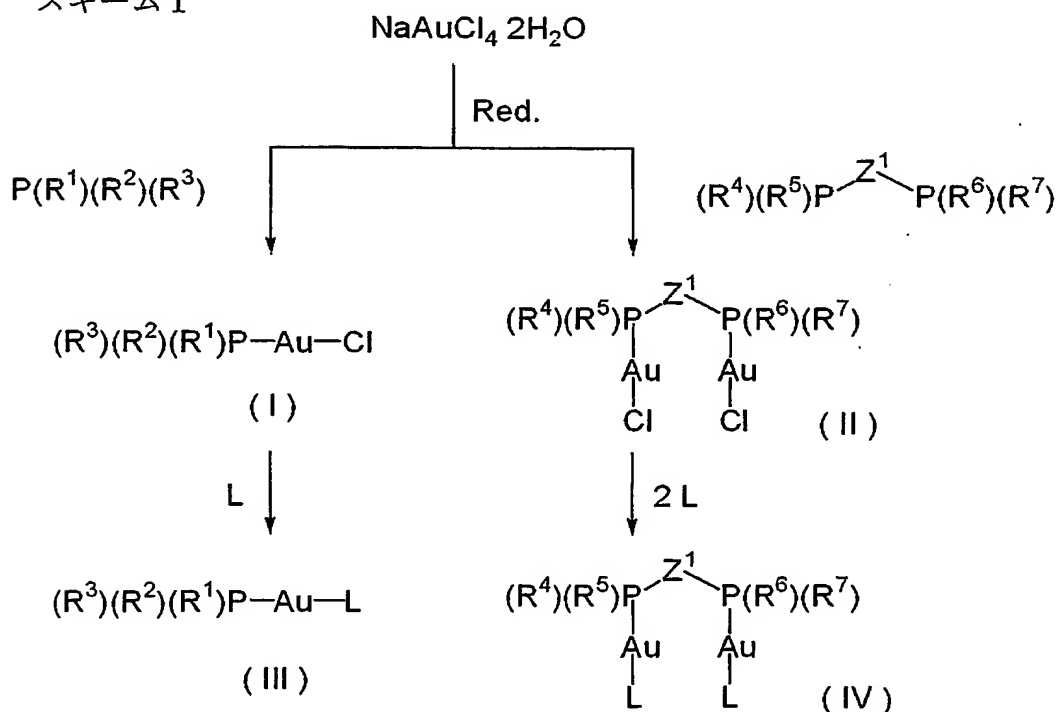
本発明における重合性官能基を有する単核および複核の金錯体はそれぞれスキーム1に示す方法によって製造することができる。式中R¹~R⁷は、それぞれ独立して水素原子、アミノ基、シアノ基、シリル基、または置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基を表し、Z¹は置換基を有してもよいアルキレン基、アリーレン基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルジオキシ基、アリーレンジオ

キシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルキルジアミノ基またはアリールジアミノ基を表す。いずれの金錯体の製造においても塩化金(III)酸ナトリウム二水和物を出発原料としてまず金の還元を行う。還元剤としてはチオジグリコールなどが用いられるが、単核金錯体を合成する場合には配位子とする有機リン化合物が還元剤を兼ねることもできる。続いて生成した中間体に有機リン化合物を作用させることにより、単核および複核の塩化金錯体(I)、(II)が得られる。さらに得られた金錯体の塩素を、有機リン化合物、アセチリド、チオラートの中から選ばれる配位子Lで置換することにより錯体(III)、(IV)が得られる。

【0027】

【化25】

スキーム1



【0028】

本発明における重合性金錯体は、ラジカル重合性を有していれば2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)、ベンゾイルパーオキシド等の熱重合開始剤やベンゾフェノン等の紫外線重合開始剤を用いることにより容易に重合を行うことができ、金錯体部分を含む重合体を提供することができる。重合体

は、本発明における重合性金錯体のうち1種類によるホモ重合体、また、本発明における重合性金錯体のうち2種類以上による共重合体、更には本発明における重合性金錯体のうちの1種類以上と本発明における重合性金錯体以外の重合性化合物の1種類以上との共重合体のいずれであってもよい。ここで、本発明における重合性金錯体以外の重合性化合物としてはビニルカルバゾールなどの正孔輸送性化合物、重合性官能基を有するオキサジアゾール誘導体あるいはトリアゾール誘導体などの電子輸送性化合物、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチルなどの（メタ）アクリル酸アルキルエステル、スチレン及びその誘導体などのキャリア輸送性を有さない化合物を例示することができるが、何らこれらに限定されるものではない。

【0029】

図1は本発明の有機発光素子構成の一例を示す断面図であり、透明基板上に設けた陽極と陰極の間にホール輸送層、発光層、電子輸送層を順次設けたものである。また、本発明の有機発光素子構成は図1の例のみに限定されず、陽極と陰極の間に順次、1) ホール輸送層／発光層、2) 発光層／電子輸送層、のいずれかを設けたものでもよく、更には3) ホール輸送材料、発光材料、電子輸送材料を含む層、4) ホール輸送材料、発光材料を含む層、5) 発光材料、電子輸送材料を含む層、6) 発光材料の単独層のいずれかの層を一層設けるだけでもよい。また、発光層は図1に示した1層に限られず、2つ以上の層が積層されていてもよい。

【0030】

本発明における発光素子材料を有機発光素子の発光層として形成する場合、高分子発光素子材料を塗布（コーティング）してもよく、また本発明における重合性金錯体を含む重合可能な組成物を下層上に塗布後、重合してもよい。塗布の場合は、適切な溶媒に溶解したものを塗布し、その後、溶媒を乾燥することもできる。

本発明の有機発光素子の発光層は発光材料として本発明の高分子発光素子材料を含む層であるが、他の発光物質、ホール輸送物質、電子輸送物質などが含まれていてもよい。

【0031】

本発明に係る有機発光素子では発光層の両側または片側にホール輸送層、電子輸送層を形成させることにより、さらに発光効率及び／または耐久性の改善を達成できる。

【0032】

ホール輸送層を形成するホール輸送材料としては、TPD (N, N' -ジメチル-N, N' - (3-メチルフェニル) -1, 1' -ビフェニル-4, 4' ジアミン)、 α -NPD (4, 4' -ビス [N- (1-ナフチル) -N-フェニルアミノ] ビフェニル)、m-MTDATA (4, 4', 4' ' -トリス (3-メチルフェニルフェニルアミノ) トリフェニルアミン) などのトリフェニルアミン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリ (3, 4-エチレンジオキシチオフェン) などの既知のホール輸送材料が使用できるが、特にこれらに限定されることはない。これらのホール輸送材料は単独でも用いられるが、異なるホール輸送材料と混合または積層して用いてもよい。ホール輸送層の厚さは、ホール輸送層の導電率にもよるので一概に限定はできないが、10 nm ~ 10 μ m が好ましく、10 nm ~ 1 μ m が更に好ましい。

【0033】

電子輸送層を形成する電子輸送材料としては、Alq₃ (トリスアルミニウムキノリノール) などのキノリノール誘導体金属錯体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体などの既知の電子輸送材料が使用できるが、特にこれらに限定されることはない。これらの電子輸送材料は単独でも用いられるが、異なる電子輸送材料と混合または積層して用いてもよい。電子輸送層の厚さは、電子輸送層の導電率にもよるので一概に限定はできないが、10 nm ~ 10 μ m が好ましく、10 nm ~ 1 μ m が更に好ましい。

【0034】

上記の各層に用いられる発光材料、ホール輸送材料および電子輸送材料はそれぞれ単独で各層を形成するほかに、機能の異なる材料と混合して用いてもよい。また、高分子材料をバインダとして各層を形成することもできる。この目的に使用される高分子材料としては、特に限定されるものではないが、例えばポリメチ

ルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイドが挙げられる。

【0035】

上記の各層に用いられる発光材料、ホール輸送材料および電子輸送材料の成膜は、特に限定されることはないが、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、コーティング法、溶液塗布法などの方法により行うことが可能で、低分子化合物の場合は主として抵抗加熱蒸着および電子ビーム蒸着が用いられ、高分子材料の場合は主にコーティング法が用いられることが多い。

【0036】

本発明に係る有機発光素子の陽極材料としては、特に限定されることはないが、ITO（酸化インジウムスズ）、酸化錫、酸化亜鉛、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性高分子などの既知の透明導電材料が使用できる。この透明導電材料による電極の表面抵抗は $1 \sim 50 \Omega/\square$ （オーム/スクエア）であることが好ましい。これらの陽極材料の成膜方法としては、特に限定されることはないが、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、化学反応法、コーティング法などを用いることができる。陽極の厚さは $50 \sim 300 \text{ nm}$ が好ましい。

【0037】

また、陽極とホール輸送層または陽極に隣接して積層される有機層の間に、ホール注入に対する注入障壁を緩和する目的でバッファ層が挿入されていてもよい。バッファ層としては、特に限定されることはないが、銅フタロシアニンなどの既知の材料が用いられる。

【0038】

本発明に係る有機発光素子の陰極材料としては、特に限定されることはないが、Al、MgAg合金、Li、Csなどのアルカリ金属、Ca、Baなどのアルカリ土類金属、AlCaなどのAlとアルカリ金属の合金などの既知の陰極材料が使用できる。これらの陰極材料の成膜方法としては、特に限定されることはないが、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などを用いることができる。陰極の厚さは $10 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ が好ましく

、50～500 nmが更に好ましい。但し、陰極としてアルカリ金属やアルカリ土類金属などの活性の高い金属を使用する場合には、陰極の厚さとして0.1～100 nmが好ましく、0.5～50 nmが更に好ましい。また、この場合には、これらの陰極金属を保護する目的で、この上に更に大気に対して安定な金属層が積層される。この目的で、Al、Ag、Au、Pt、Cu、Ni、Crなどの金属が用いられる。その厚さは10 nm～1 μmが好ましく、50～500 nmが更に好ましい。

【0039】

また、陰極と、電子輸送層または陰極に隣接して積層される有機層との間に、電子注入効率を向上させる目的で、厚さ0.1～10 nmの絶縁層が挿入されていてもよい。絶縁層としては、特に限定されることはないが、例えばフッ化リチウム、フッ化マグネシウム、酸化マグネシウム、アルミナなどの既知の陰極材料が使用できる。

【0040】

また、発光層の陰極側に隣接して、ホールが発光層を通過することを抑え、発光層内で電子と効率よく再結合させる目的で、ホール・ブロック層が設けられていてもよい。これらの材料としては、特に限定されることはないが、トリアゾール誘導体やオキサジアゾール誘導体などの既知の材料が用いられる。

【0041】

本発明に係る有機高分子発光素子の基板としては、発光材料の発光波長に対して透明な絶縁性基板が使用でき、特に限定されることはないが、ガラスのほか、PET（ポリエチレンテレフタレート）やポリカーボネートを始めとする透明プラスチックなどの既知の材料が使用できる。

【0042】

本発明の有機高分子発光素子は、既知の方法でマトリックス方式またはセグメント方式による画素を構成することができ、また、画素を形成せずにバックライトとして用いることもできる。

【0043】

【実施例】

以下に本発明について代表的な例を示し、更に具体的に説明するが、本発明は何らこれらに限定されるものではない。本発明の有機高分子発光素子材料は高分子材料であるが、重合性金錯体を含む重合可能な組成物の重合プロセスを同一としたため、最初に重合性金錯体の合成を例示し、引き続きそれらの化合物を用いた重合体の合成例をまとめた。

下記の例において分析に使用した装置は下記の通りである。また試薬類は特に断らない限り、市販品（特級）を精製することなく使用した。

【0044】

1) ^1H -NMR

日本電子（株）製・JNM EX270, 270MHz、

溶媒：重クロロホルム。

2) 元素分析装置

RECO社製 CHNS-932型。

【0045】

3) GPC測定（分子量測定）

カラム：Shodex KF-G+KF804L+KF802+KF801、

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）、

温度：40℃、

検出器：RI（Shodex RI-71）。

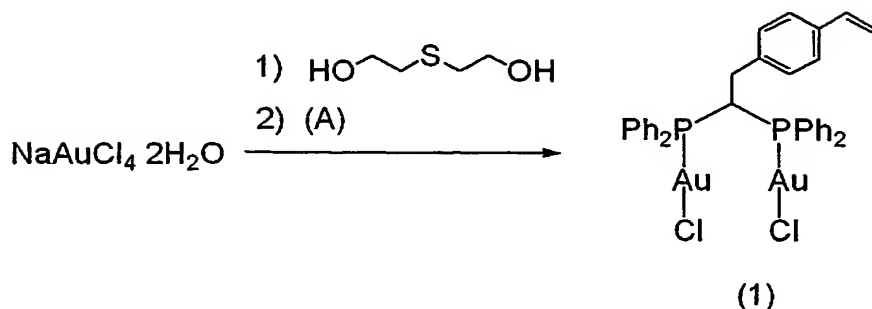
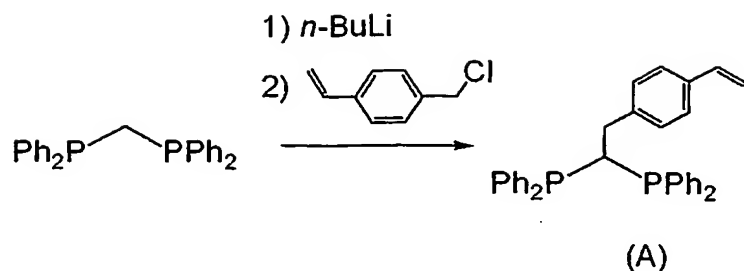
4) ICP元素分析

島津製作所製 ICPS 8000。

【0046】

実施例1：重合性金錯体（1）の合成

【化 26】



塩化金 (III) 酸ナトリウムをチオジグリコールと反応させ、引き続き重合性官能基を有するビス (ジフェニルホスフィノ) メタンを反応させることによって重合性金錯体 (1) を合成した。すなわち、ビス (ジフェニルホスフィノ) メタン 2.0 g (5.2 mmol) に 20 ml のテトラヒドロフラン (以下、THF と略す。) を加え、氷冷しながら *n*-ブチルリチウムの 1.6 M ヘキサン溶液 3.5 ml (5.6 mmol) を滴下した。得られたスラリーに塩化 4-ビニルベンジル 0.85 g (5.6 mmol) の 10 ml THF 溶液を滴下し、室温で 3 時間攪拌した。次に減圧で溶媒を留去し、ジクロロメタンで有機物を抽出後、減圧乾燥した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: ジクロロメタン) で精製し、減圧乾燥することによって化合物 (A) 1.2 g (2.4 mmol) を無色の固体として得た。

【0047】

次いで塩化金 (III) 酸ナトリウム二水和物 0.40 g (1.0 mmol) の水 5 ml -メタノール 7.5 ml 溶液を氷冷し、チオジグリコール 0.37 g (3.0 mmol) の 5 ml メタノール溶液を加えた。次にこの溶液に化合物 (A) 0.25 g (0.50 mmol) のクロロホルム 5 ml -メタノール 5 ml 溶液を加えて室温で 2 時間攪拌した。生成した無色沈殿をろ取し、メタノールで洗浄後、減圧乾燥した。得ら

れた無色固体をジクロロメタン-メタノール混合溶液中から再結晶することにより、目的とする重合性金錯体 (1) 0.25 g (0.33 mmol) を無色の固体として得た。同定はCHN元素分析、質量分析で行った。

計算値 ($C_{34}H_{30}AuCl_2P_2$ として) : C 42.30, H 3.13、

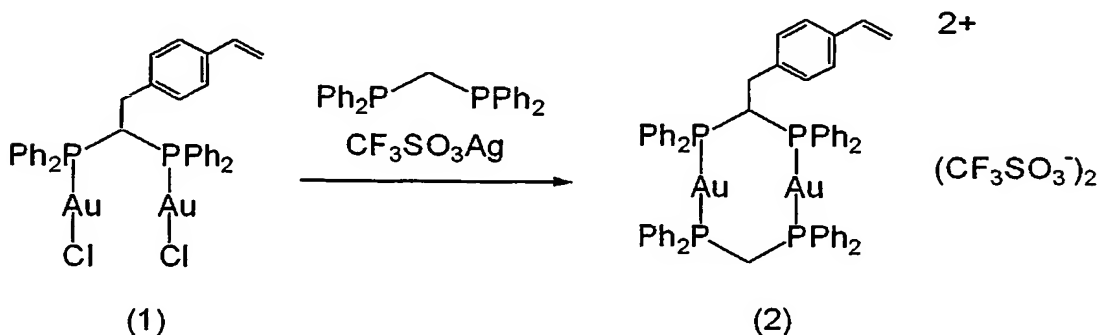
実測値 : C 42.57, H 3.10 ;

質量分析(FAB+) : 964 (M^+)。

【0048】

実施例 2 : 重合性金錯体 (2) の合成

【化 27】



重合性金錯体 (1) とビス (ジフェニルホスフィノ) メタンの反応によって重合性金錯体 (2) を合成した。すなわち、金錯体 (1) 150 mg (0.20 mmol) を 10 ml のジクロロメタンに溶解し、ビス (ジフェニルホスフィノ) メタン 77 mg (0.20 mmol) とトリフルオロメタンスルホン酸銀 100 mg (0.39 mmol) を加えて室温で 2 時間攪拌した。得られた反応混合物から減圧で溶媒を留去し、ジクロロメタンで抽出後、減圧乾燥した。残渣を少量のジクロロメタンに溶解してさらにメタノールを加え、濃縮することによって得られた結晶をろ取して乾燥することにより目的とする重合性金錯体 (2) 118 mg (0.096 mmol) を得た。同定はCHN元素分析、質量分析で行った。

計算値 ($C_{61}H_{52}Au_2F_6O_6P_4S_2$ として) : C 46.46, H 3.32、

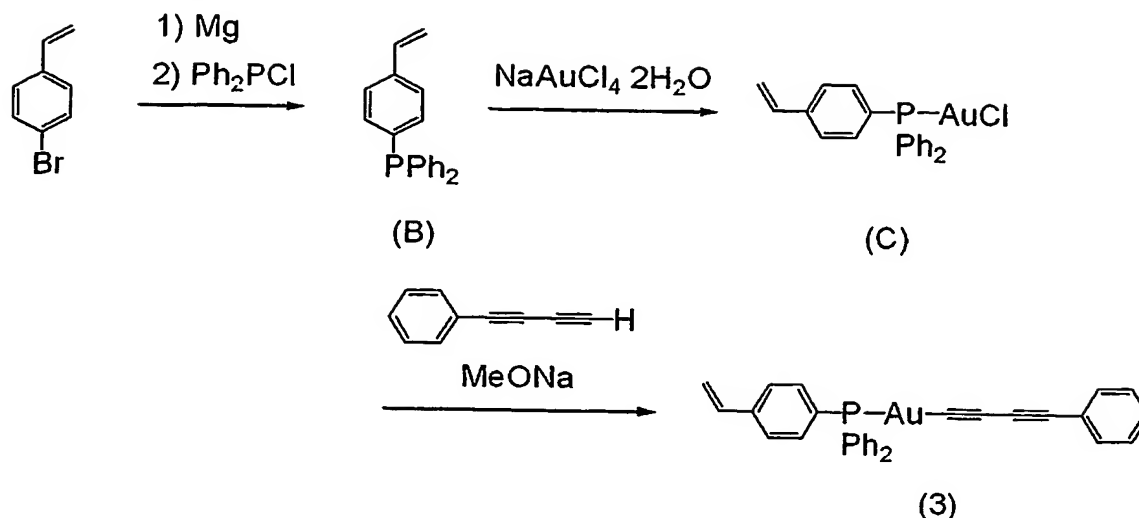
実測値 : C 46.83, H 3.59 ;

質量分析(FAB+) : 639 (M^{2+})。

【0049】

実施例 3 : 重合性金錯体 (3) の合成

【化 28】



塩化金 (III) 酸ナトリウムと重合性官能基を有するトリフェニルホスフィンの反応によって得られた金錯体に、公知の方法 (P. Cadot, W. Chodkiewicz, “Chemistry of Acetylenes”, H. G. Viehe, Ed., Marcel Dekker, New York (1969)) により合成したフェニルブタジンを反応させることによって重合性金錯体 (3) を合成した。すなわち、マグネシウム 341 mg (14 mmol) に 20 ml の脱水 THF を加え、2.70 g の 4-ブロモスチレン (15 mmol) の 10 ml THF 溶液を滴下してグリニャール (Grignard) 試薬を調製した。得られた溶液にクロロジフェニルホスフィン 2.50 g (11 mmol) の 10 ml THF 溶液を滴下し、室温で 1.5 時間攪拌した。減圧で溶媒を留去した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン溶液から再結晶させることによって (4-ビニルフェニル) ジフェニルホスフィン 化合物 (B) 2.30 g (8.3 mmol) を得た。

次いで塩化金 (III) 酸ナトリウム二水和物 250 mg (0.63 mmol) を 2.5 ml のアセトンと 2.5 ml のエタノールの混合溶媒中に溶解し、化合物 (B) 360 mg (1.25 mmol) の 5 ml クロロホルム溶液を加えて室温で 15 分間攪拌した。生じた沈殿をガラスフィルターでろ別し、得られた溶液を -20°C に冷却することによって金錯体 (C) 254 mg (0.49 mmol) を得た。

【0050】

次いで金錯体 (C) 100 mg (0.19 mmol) を 5 ml のメタノールに懸

濁させ、フェニルブタジイン 30 mg (0.24 mmol) とナトリウムメトキシド 15 mg (0.28 mmol) を加えて室温で 16 時間攪拌した。減圧で溶媒を留去後、少量のジエチルエーテルを加えてガラスフィルターに通し、得られた溶液から再び減圧で溶媒を留去した。残渣をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで精製し、減圧乾燥することによって目的とする重合性金錯体 (3) 79 mg (0.13 mmol) を得た。同定は CHN 元素分析、質量分析で行った。

計算値 ($C_{30}H_{22}AuP$ として) : C 59.03, H 3.63、

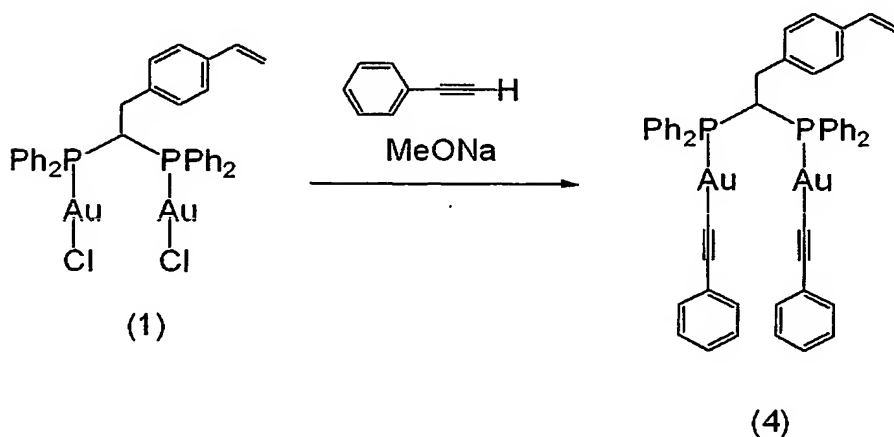
実測値 : C 58.88, H 3.59 ;

質量分析 (FAB+) : 610 (M^+)。

【0051】

実施例 4 : 重合性金錯体 (4) の合成

【化 29】



重合性金錯体 (1) とフェニルアセチレンの反応によって重合性金錯体 (4) を合成した。すなわち、重合性金錯体 (1) 103 mg (0.11 mmol) を 5 ml のメタノール中に懸濁させ、フェニルアセチレン 25 mg (0.24 mmol) とナトリウムメトキシド 15 mg (0.28 mmol) を加えて室温で 24 時間攪拌した。減圧で溶媒を留去後、少量のジエチルエーテルを加えてガラスフィルターに通し、得られた溶液から再び減圧で溶媒を留去した。残渣をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで精製し、減圧乾燥することによって目的とする重合性金錯体 (4) 60 mg (0.055 mmol) を得た。同定は CHN 元素分析、質量分析で行った。

計算値 ($C_{50}H_{40}Au_2P_2$ として) : C 54.76, H 3.68、

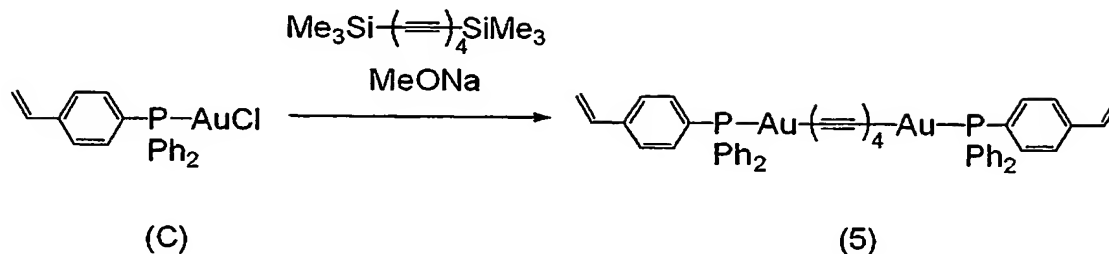
実測値: C 55.02, H 3.55;

質量分析(FAB+): 1096(M^+)。

【0052】

実施例 5: 重合性金錯体 (5) の合成

【化 30】



重合性官能基を有する金錯体 (C) と公知の方法 (P. Cadot, W. Chodkiewicz, "Chemistry of Acetylenes", H. G. Viehe, Ed., Marcel Dekker, New York (1969)) により合成したビス (トリメチルシリル) オクタテトラインの反応によって重合性金錯体 (5) を合成した。すなわち、金錯体 (C) 98 mg (0.19 mmol) を 10 ml のメタノールに懸濁させ、14 mg のナトリウムメトキシド (0.26 mmol) と 24 mg のビス (トリメチルシリル) オクタテトライン (0.099 mmol) を加えて室温で 8 時間攪拌した。精製した褐色の沈殿をガラスフィルターでろ取し、メタノールで洗浄後、減圧乾燥することによって目的とする重合性金錯体 (5) 49 mg (0.046 mmol) を得た。同定は CHN 元素分析、質量分析で行った。

計算値 ($C_{48}H_{34}Au_2P_2$ として) : C 54.05, H 3.21、

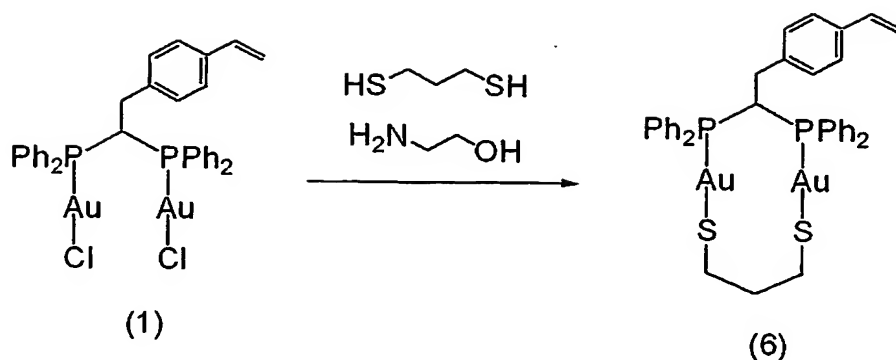
実測値: C 54.47, H 3.03;

質量分析(FAB+): 1066(M^+)。

【0053】

実施例 6: 重合性金錯体 (6) の合成

【化 3 1】



重合性金錯体 (1) と 1, 3-プロパンジチオールとの反応によって重合性金錯体 (6) を合成した。すなわち、重合性金錯体 (1) 131mg (0.14mmol) を 10ml のジクロロメタンに溶解し、15mg の 1, 3-プロパンジチオール (0.14mmol) と 17mg のエタノールアミン (0.28mmol) の 2ml エタノール溶液を加えて室温で 2 時間攪拌した。得られた反応混合物から減圧で溶媒を留去し、クロロホルム-メタノール混合溶媒から再結晶することにより目的とする重合性金錯体 (6) 75mg (0.075mmol) を薄黄色の固体として得た。同定は CHN 元素分析、質量分析で行った。

計算値 (C₃₇H₃₆Au₂P₂S₂として) : C 44.41, H 3.63,

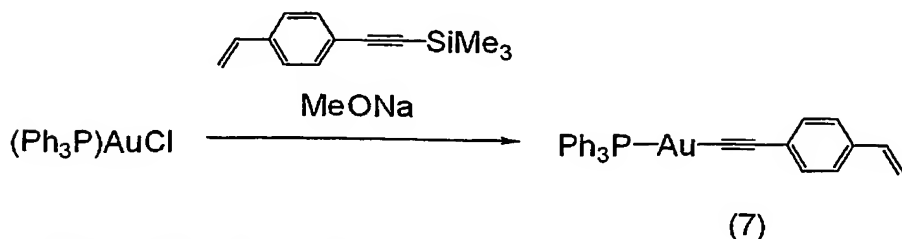
実測値 : C 44.25, H 3.88 ;

質量分析 (FAB+) : 1000 (M⁺)。

【0054】

実施例 7 : 重合性金錯体 (7) の合成

【化 3 2】



公知の方法 (C. A. McAuliffe et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1730 (1979)) に従って合成したクロロ (トリフェニルホスフィン) 金 (I) と公知の方法 (A. Hirao et al., Macromolecules, 26, 6985 (1993)) により合成した

4-(トリメチルシリルエチニル) スチレンの反応によって重合性金錯体 (7) を合成した。すなわち、クロロ (トリフェニルホスフィン) 金 (I) 100 mg (0.20 mmol) を 5 ml のメタノール中に懸濁させ、45 mg の 4-(トリメチルシリルエチニル) スチレン (0.22 mmol) と 15 mg のナトリウムメトキシド (0.28 mmol) を加えて室温で 24 時間攪拌した。減圧で溶媒を留去後、少量のジエチルエーテルを加えてガラスフィルターに通し、得られた溶液から再び減圧で溶媒を留去した。残渣をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで精製し、減圧乾燥することによって目的とする重合性金錯体 (7) 72 mg (0.12 mmol) を得た。同定は CHN 元素分析、質量分析で行った。

計算値 ($C_{28}H_{22}AuP$ として) : C 57.35, H 3.78、

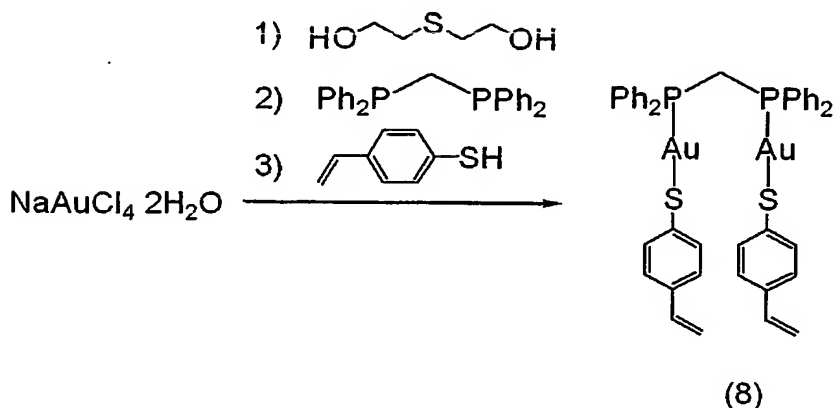
実測値: C 56.94, H 3.45 ;

質量分析 (FAB+) : 586 (M^+)。

【0055】

実施例 8 : 重合性金錯体 (8) の合成

【化 3 3】



塩化金 (III) 酸ナトリウムとチオジグリコールの反応によって得られる金錯体と公知の方法 (Y. Choji et al., *Macromolecules*, 32, 7732 (1999)) により合成した 4-ビニルベンゼンチオールの反応によって重合性金錯体 (8) を合成した。すなわち、塩化金 (III) 酸ナトリウム二水和物 600 mg (1.5 mmol) の水 5 ml - メタノール 7.5 ml 溶液を氷冷し、チオジグリコール 0.55 g (4.5 mmol) の 5 ml メタノール溶液を加えた。次にこの溶液にビス (ジフェニルホスフィノ) メタン 288 mg (0.75 mmol) のクロロホルム 5 ml - メタノ

ール 5 ml 溶液を加えて室温で 2 時間撹拌した。生成した無色沈殿をろ取し、メタノールで洗浄後、減圧乾燥した。得られた無色固体を 15 ml のジクロロメタンに溶解し、79 mg の 4-ビニルベンゼンチオール (0.58 mmol) と 35 mg のエタノールアミン (0.58 mmol) の 2 ml エタノール溶液を加えて室温で 2 時間撹拌した。得られた反応混合物から減圧で溶媒を留去し、残渣をエタノールに再溶解してろ過した。ろ液から減圧で溶媒を留去し、クロロホルム-メタノール混合溶液から再結晶することによって目的とする重合性金錯体 (8) 175 mg (0.17 mmol) を得た。同定は CHN 元素分析、質量分析で行った。

計算値 ($C_{41}H_{36}Au_2P_2S_2$ として) : C 46.96, H 3.46、

実測値: C 47.22, H 3.44;

質量分析 (FAB+) : 1048 (M^+)。

【0056】

実施例 9～16: 重合性金錯体-N-ビニルカルバゾール共重合体の合成

重合性金錯体 (1)～(8) と N-ビニルカルバゾールを共重合することによって、それぞれ有機発光素子材料として有用な発光機能とホール輸送機能を有する高分子 9～16 を合成した。すなわち、N-ビニルカルバゾール 1.55 g (8.0 mmol)、重合性金錯体 0.080 mmol、AIBN 13 mg (0.080 mmol) を脱水トルエン 40 ml に溶解させ、さらに 1 時間アルゴンを吹き込んだ。この溶液を 80℃ まで昇温し、重合反応を開始させ、そのまま 8 時間撹拌した。反応液を室温にまで冷却後、メタノール 250 ml 中に滴下して重合物を沈殿させ、ろ過により回収した。さらに回収した重合物をクロロホルム 25 ml に溶解させ、この溶液をメタノール 250 ml 中に滴下して再沈殿させることにより精製した後、60℃ で 12 時間真空乾燥させることにより目的物である共重合体を得た。回収率、平均分子量、分子量分布、金錯体含有量を表 1 に示す。

【0057】

【表 1】

表 1

実施例	重合性 金錯体	重合体	回収率 (%)	Mn	Mw	Mn/Mw	金錯体含有量 (mol%)
9	1	9	68	6300	14100	2.24	1.04
10	2	10	65	6900	18800	2.72	0.56
11	3	11	72	4500	9600	2.13	0.91
12	4	12	75	5900	14100	2.39	1.04
13	5	13	47	12100	31000	2.56	1.11
14	6	14	70	4100	14900	3.63	0.89
15	7	15	42	6500	16200	2.49	1.18
16	8	16	51	20400	48800	2.39	1.07

Mn: 数平均分子量 Mw: 重量平均分子量

【0058】

実施例 17～19: 有機高分子発光素子の作製、評価

25 mm角のガラス基板の一方の面に、陽極となる幅4 mmの2本のITO電極がストライプ状に形成されたITO（酸化インジウム錫）付き基板（ニッポ電機、Nippo Electric Co., LTD.）を用いて有機高分子発光素子を作製した。はじめに、上記ITO付き基板のITO（陽極）上に、ポリ（3, 4-エチレンジオキシチオフェン）・ポリスチレンスルホン酸（バイエル社製、商品名「バイトロンプ」）をスピンコート法により、回転数3500 rpm、塗布時間40秒の条件で塗布した後、真空乾燥器で減圧下、60℃で2時間乾燥を行い、陽極バッファ層を形成した。得られた陽極バッファ層の膜厚は約50 nmであった。次に、発光材料、電子輸送材料を含む層を形成するための塗布溶液を調製した。表2に示す発光材料を21.0 mg、電子輸送材料として2-（4-ビフェニル）-5-（4-tert-ブチルフェニル）-1, 3, 4-オキサジアゾール（PBD）（東京化成工業製）9.0 mgをクロロホルム（和光純薬工業製、特級）2970 mgに溶解

し、得られた溶液を孔径 $0.2\mu\text{m}$ のフィルターでろ過して塗布溶液とした。次に、陽極バッファ層上に、調製した塗布溶液をスピコート法により、回転数 3000rpm 、塗布時間 30秒 の条件で塗布し、室温(25°C)にて 30分 間乾燥することにより、発光材料、電子輸送材料を含む層を形成した。得られた発光材料、電子輸送材料を含む層の膜厚は約 100nm であった。次に発光材料、電子輸送材料を含む層を形成した基板を蒸着装置内に載置し、カルシウム、アルミニウムを重量比 $1:10$ の割合で共蒸着し、ストライプ状に配列された幅 3mm の2本の陰極を陽極の延在方向に対して直交するように形成した。得られた陰極の膜厚は約 50nm であった。最後に、アルゴン雰囲気中において、陽極と陰極とにリード線(配線)を取り付けて、縦 $4\text{mm}\times$ 横 3mm の有機高分子発光素子を4個作製した。(株)アドバンテスト社製 プログラマブル直流電圧/電流源 TR6143を用いて上記有機EL素子に電圧を印加し発光させ、その発光輝度を(株)トプコン社製 輝度計 BM-8を用いて測定した。その結果、発光色、 15V での初期輝度は表2の如くなった(各発光材料を用いた素子4個の平均)。

【0059】

【表2】

表2

実施例	重合体	発光色	15V 初期輝度 (cd/m^2)
17	11	青色	35
18	13	赤色	20
19	14	緑色	65

【0060】

【発明の効果】

本発明の燐光発光材料を用いた有機高分子発光素子によって、青色から赤色までの可視光を高効率で発光させることができるだけでなく、塗布法による大面積素子を容易に作製できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の有機高分子発光素子の断面図の例である。

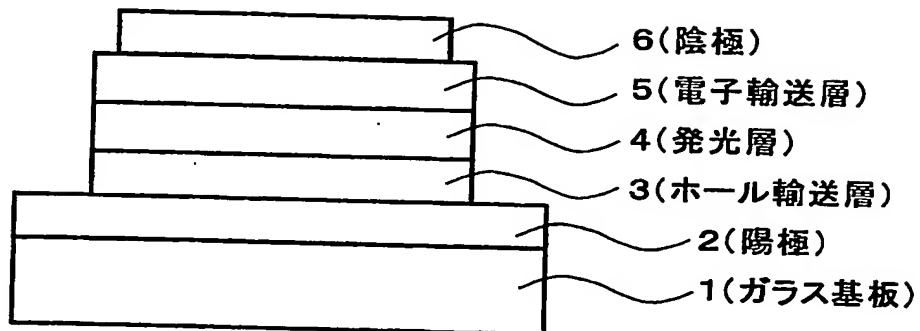
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 陽極
- 3 ホール輸送層
- 4 発光層
- 5 電子輸送層
- 6 陰極

【書類名】

図面

【図 1】



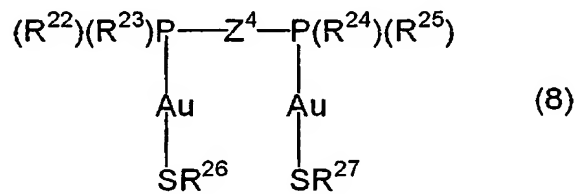
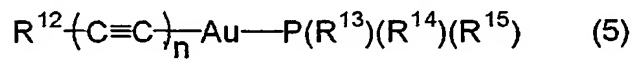
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高発光効率で大面積化が可能であり、かつ量産可能な多色および白色発光有機EL素子に有用である高分子系燐光発光材料を提供する。

【構成】 式(5)及び式(8) (式中の記号は明細書に記載の通り。)等に代表される、金錯体構造を側差または架橋基の一部として有する有機高分子発光素子材料、及びその有機高分子発光素子材料を発光層に含む有機高分子発光素子。

【化1】



【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-125777
受付番号	50300725349
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成15年 5月 7日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000002004
【住所又は居所】	東京都港区芝大門1丁目13番9号
【氏名又は名称】	昭和電工株式会社

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100081086
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口 第2ビル7階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	大家 邦久

【代理人】

【識別番号】	100117732
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口 第二ビル7階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	小澤 信彦

【代理人】

【識別番号】	100121050
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口 第2ビル7階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	林 篤史

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 2 5 7 7 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 0 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号

氏 名

昭和電工株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.